

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-72585

(43) 公開日 平成7年(1995)3月17日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 C	1/795			
C 0 8 G	63/189			
C 0 8 L	67/02			
G 0 3 C	1/91			

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願平6-66181	(71) 出願人	000005201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
(22) 出願日	平成6年(1994)4月4日	(72) 発明者	川本 二三男 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フイルム株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平5-167029		
(32) 優先日	平5(1993)7月6日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 ポリエステル支持体

(57) 【要約】

【目的】 接着性にすぐれ、巻きぐせが付きにくく、プロッキングしにくい等生産性にすぐれたポリエステル支持体を提供する。

【構成】 光電子分光法 (X P S) で求めた、炭素原子の 1 s 軌道 (C 1 s) から放出された光電子量に対する、酸素原子の 1 s 軌道 (O 1 s) から放出された光電子量の強度比が 1. 0 以上 3. 0 以下であるポリエステル支持体。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 光電子分光法(XPS)で求めた、炭素原子の1s軌道(C1s)から放出された光電子量に対する、酸素原子の1s軌道(O1s)から放出された光電子量の強度比が1.0以上3.0以下であるポリエステル支持体。

【請求項2】 該ポリエステル支持体のガラス転移点が90℃以上200℃以下であることを特徴とする請求項1に記載のポリエステル支持体。

【請求項3】 該ポリエステルのジカルボン酸として、少なくともナフタレンジカルボン酸を含有することを特徴とする請求項1に記載のポリエステル支持体。

【請求項4】 該ポリエステルのジカルボン酸の少なくとも30モル%がナフタレンジカルボン酸であることを特徴とする請求項2又は請求項3に記載のポリエステル支持体。

【請求項5】 該ポリエステルが、ポリエチレン-2,6-ナフタレートであることを特徴とする請求項4に記載のポリエステル支持体。

【請求項6】 該ポリエステル支持体の、少なくとも一方の面の表面エネルギーが55dyn/cm以上100dyn/cm以下であることを特徴とする請求項1～請求項5に記載のポリエステル支持体。

【請求項7】 35℃以上、該ポリエステル支持体のT_g以下に熱処理されたことを特徴とする請求項1～請求項6に記載のポリエステル支持体。

【請求項8】 該ポリエステル支持体の表面粗さR_aが0.001μm以上、0.05μm以下であり、ヘイズが3%以下であることを特徴とする、請求項1～請求項7に記載のポリエステル支持体。

【請求項9】 体積形状係数が、0.2～π/6であり、かつ下記式で定義される粒子の相対標準偏差が0.5以下であることを特徴とする微粒子であって、その粒径(D)が0.05～3μmのものを0.001～0.8wt%含有することを特徴とする請求項1～請求項8に記載のポリエステル支持体。

【数1】

$$\text{相対標準偏差} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (D_i - \bar{D})^2}{n \bar{D}}}$$

(D̄は粒径の平均値を表わす)

【請求項10】 該ポリエステル支持体の、ナーリングされたところの厚みがナーリングされていないところの平均厚みに比べて5～50μm厚く、かつ該ポリエステル支持体のナーリングされていない部分の厚みが60～100μmであることを特徴とする請求項1～請求項9に記載のポリエステル支持体。

2

【請求項11】 ポリエステル支持体上に少なくとも一層の感光層を有してなるハロゲン化銀写真感光材料において、該ポリエステル支持体が請求項1～請求項10に記載されたポリエステル支持体であることを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は乳剤層と支持体との密着性にすぐれ、巻ぐせがつきにくい支持体を含む写真感光材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 ハロゲン化銀写真感光材料は、Xレイ用フィルム、製版用フィルム及びカットフィルムの如くシート状態の形態のものと、ロール状の形態のものがある。ロールフィルムの代表的なものとしては、35mm巾又はそれ以下の中でパトローネ内に収められており、一般のカメラに装填して撮影に用いられるカラーフィルム又は黒白ネガフィルムが挙げられる。

【0003】 ポリエステル支持体の乳剤層、バック層との接着強度を上げることが困難であり、このために表面改質処理を行うことが知られている。例えば、特開昭59-56430号公報、米国特許3,761,299号明細書、同4,072,769号明細書、特公昭53-794号公報、特開昭53-129262号公報、英国特許891,409号明細書、特開昭50-113578号公報、同47-15625号公報、同51-41770号公報等に記載された方法が知られている。しかし、いずれの方法もこれらの処理に伴い、ポリエステル支持体が黄色に着色(黄変)し易かった。

【0004】 巻ぐせカールのある支持体を用いた写真感光材料では、ロール状態で用いられた際に、例えば現象後写真印画紙に画像を形成させる焼き付け工程等で、スリ傷の発生、焦点ボケ、搬送時のジャミング等の問題が生じてしまう。一方、写真感光材料の用途は多様化しており撮影時のフィルム搬送の高速化、撮影倍率の高倍率化、ならびに撮影装置の小型化が著しく進んでいる。その際には、写真感光材料用の支持体としては、強度、寸度安定性、薄膜化等の性質が要求される。

【0005】 従来の135システムでは、パトローネ内部の巻径を9mm以下に小型化しようとする著しい巻ぐせが付き、自動現象処理のさい種々のトラブルが発生する。PETフィルムは、優れた生産性、機械強度並びに寸度安定性を有するためにTACに代替するものと考えられてきたが、ロール形態では巻癖カールが強く残留するために使用できなかった。特開平1-244446号、特開平4-220329号、特開平4-235036号、特開平4-235037号などでは、ポリエステルの吸水性にすることによりカール回復性を達成しようという試みがなされているが、PETに比べ寸度安定性が劣り、楕状カールが強く、現象処理機での搬送性やカ

メラ内での擦傷の発生という新たな問題が発生した。

【0006】一方、特開昭51-16358号公報に記載されているようなポリエステル支持体をTg以下の温度で熱処理する方法が知られている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は支持体の黄変が少なく、支持体と乳剤層、バック層との接着性にすぐれ、巻ぐせがつきにくい、ポリエステル支持体を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】これらの課題は、光電子分光法(XPS)で求めた、炭素原子の1s軌道(C1s)から放出された光電子量に対する、酸素原子の1s軌道(O1s)から放出された光電子量の強度比が1.0以上3.0以下であるポリエステル支持体によって達成された。

【0009】本発明は光電子分光法(XPSと以下略す)で求めたO1s、C1sから放出された光電子量のXPSスペクトルの面積比が1.0~3.0となるポリエステル支持体である。すなわち、本発明はO1s/C1sから放出される光電子量を測定したときのXPSスペクトルの面積比が1.0以上3.0以下となるように表面処理をする。このXPS分析により物質の表面から5nmまでの元素分析を行うことができる。本発明では、XPS分析により、酸素および炭素の1s軌道から放出される光電子スペクトルの面積から求めた。これらの値は、C1sのピークトップを284.6eVとしチャージシフト量を補正した後、C1sは296eVと280eVを直線で結び、その上に現われるピーク面積から、O1sは537と527eVを直線で結び、その上に表われるピーク面積から求めた。このO1s/C1s比は、1.0以上3.0以下より好ましくは1.20以上2.0以下、さらに好ましくは1.25以上1.8以下である。芳香族ポリエステルは、O1s/C1s比が1.0未満である。通常、表面処理を強くしてO1s/C1sの強度比が大きくなることは、ポリマー表面の酸素量が多く、親水性が高くなることを示す。写真感光材料の場合、これらのポリエステル支持体にゼラチンに代表される親水性ポリマーを塗設することが多いため支持体表面が親水性となっていることが、接着性向上のためには不可欠である。従って、十分な接着性を得るためには、O1s/C1sがなるべく高い方が望ましい。しかし、表面処理を強くしてゆくと、O1s/C1s比の増加以外にも、分子鎖の切断も進行し、水素原子が切断され、飛び出し易く、代わりに二重結合が生成し、可視-紫外吸収が長波長側に伸び易い。その結果、黄変が発生する。従って表面処理が強すぎても不具合が生じる。

【0010】本発明のポリエステル支持体は表面エネルギー(γ_s)は55dyn/cm以上100dyn/cm以下が好ましい。これらの値は表面処理の強度、時間、処

理雰囲気によって制御可能である。強い接着性を得るためには、この値は大きい方が望ましいが、この値を大きくしすぎると、耐傷性の低下、黄色みが増加する。従ってこれらを両立する範囲として55dyn/cm以上100dyn/cm以下、さらに好ましくは65dyn/cm以上、80dyn/cm以下である。表面エネルギーを求めるため接触角 θ は、協和界面化学(株)製、接触角計CA-DT・A型を用い、25℃、60%RH雰囲気下で、表面に液体を滴下後10秒後に読み取った。

10 【0011】このような表面処理は、グロー放電処理または火炎処理より達成される。グロー放電処理条件は一般に圧力は0.005~20Torr、好ましくは0.1~2Torrが適当である。圧力が低すぎると表面処理効果が低下し、また圧力が高すぎると過大電流が流れ、スパークがおこりやすく、危険でもあるし、ベースが黄色し易い。本発明のように、水蒸気下でグロー放電処理を施すと接着性および黄変、耐傷性を同時に改善することができた。これは、水分子がグロー放電処理に伴い、表面と反応し、効率的に表面に水酸基が導入されるためと思われる。この多量に発生する水酸基により、上に塗布される親水性バインダー(例えばゼラチン)との親和性が向上するためと思われる。グロー放電雰囲気中への水蒸気の導入は分圧が10%以上100%以下、さらに好ましくは40%以上になるように導入するのが好ましい。これよりも水蒸気含率が低いと十分な接着性を得ることができない。このような水蒸気下でのグロー放電処理は、放電室中に水蒸気を導入することで容易に達成できる。

30 【0012】またグロー放電処理の前にベースを予熱することで、表面に水酸基の導入が更に促進されるように思われる。この温度は35℃以上、Tg以下である。50℃以下では接着性は向上せず、Tg以上の温度では、著しいブロッキングが発生する。また同時にグロー放電処理損傷により、ベースが黄変し易くなると同時に耐傷性の低下ももたらす。この黄変および耐傷性低下は特にPENの場合に著しい。このように真空中でポリマー表面温度を上げる具体的方法としては、赤外線ヒータによる加熱、熱ロールに接触させることによる加熱等がある。例えばフィルム面を100℃に加熱したい場合、100℃の熱ロールにフィルムを高々1秒間接触するだけで十分である。加熱方法が前述の方法に限らず、広く公知の加熱方法を利用することは言うまでもない。

40 【0013】このような、グロー放電は、真空タンク中で1対以上の空間を置いて配置された金属板或いは金属棒間に高電圧を印加することにより生じる。この電圧は、通常上記圧力範囲内では、500~5000Vの間で安定な定常グロー放電が起る。接着性を向上せしめるのに特に好適な電圧範囲は、2000~4000Vである。又、放電周波数として、従来技術に見られるように、直流から数1000MHz、好ましくは50Hz~

20 MHz が適当である。放電処理強度に関しては、所望の接着性能が得られることから0.01KV・A・分/㎡～5KV・A・分/㎡、好ましくは0.15KV・A・分/㎡～1KV・A・分/㎡が適当である。グロー処理は、パッチ式でも連続方式でもよく処理後はすみやかに冷却することが好ましい。

【0014】火炎処理は天然ゴム、液化プロパンガス、都市ガスのいずれを用いてもかまわないが、空気との混合比が重要である。なぜなら、火炎処理による表面処理の効果は活性酸素を含むプラズマによってもたらされ10
ると考えられるからであり、火炎の重要な性質であるプラズマの活性(温度)と酸素がどれだけ多くあるかがポイントである。このふたつを決めているのはガス/酸素比であり、過不足なく反応する場合がエネルギー密度が最も高くなりプラズマの活性が高くなる。具体的には、天然ガス/空気の好ましい混合比は容積比で1/6～1/10、好ましくは1/7～1/9である。また、液化プロパンガス/空気の場合は1/14～1/22、好ましくは1/16～1/19、都市ガス/空気の場合は1/2～1/8、好ましくは1/3～1/7である。また、火炎処理量は1～50Kcal/㎡、より好ましくは3～20Kcal/㎡の範囲で行うとよい。またバーナーの内炎の先端と支持体の距離は3～7cm、より好ましくは4～6cmにするとよい。バーナーのノズル形状は、フリンバーナー社(米国)のリボン式、ワイズ社(米国)の多穴式、エアロジェン(英国)のリボン式、春日電機(日本)の千鳥型多穴式、小池酸素(日本)の千鳥型多穴式が好ましい。火炎処理に支持体を支えるバックアップロールは中空型ロールであり、冷却水を通して水冷し、常に20～50℃の一定温度で処理するのがよい。30

【0015】ロール状態で処理する場合、表面処理時外周面とのきしみににより傷が発生し易くなる。この対策として本発明は最適な粒子を支持体中に練り込み表面に凸凹を与えることで、ヘイズを上昇させないできしみを防止し、耐傷性を得ることができた。また、最適なナーリングを行った後このグロー放電処理を行うことによりベース巻取り時のベース変形を最小限に抑えながら、かつきしみを防止し耐傷性を確保することができた。これらの条件については後で詳細に記述する。さらに、グロー放電処理の条件を最適化し、ブロッキングしにくく、かつ接着性にもすぐれるベースを作ることができた。さらに、前述のように表面処理の条件を最適化し、ブロッキングしにくく、かつ接着性にもすぐれるベースを作ることができた。

【0016】本発明で使用するポリエステルはポリエチレン-2,6-ジナフタレート(PEN)、ポリアリレート(PAr)、ポリシクロヘキサジメタノールテレフタレート(PCT)等のホモポリマー、および、ジカルボン酸として2,6-ナフタレンジカルボン酸 50

(NDCA)、テレフタル酸(TPA)、イソフタル酸(IPA)、オルトフタル酸(OPA)、シクロヘキサジカルボン酸(CHDC)、パラフェニレンジカルボン酸(PDPC)、ジオールとして、エチレングリコール(EG)、シクロヘキサジメタノール(CHDM)、ネオペンチルグリコール(NPG)、ビスフェノールA(BPA)、ビスフェノール(BP)また、ヒドロキシカルボン酸としてパラヒドロキシ安息香酸(PHBA)、6-ヒドロキシ-2-ナフタレンカルボン酸(HNCA)を共重合させたものが挙げられる。これらの中でさらに好ましいものとして、ナフタレンジカルボン酸、テレフタル酸とエチレングリコールのコポリマー(ナフタレンジカルボン酸とテレフタル酸の混合モル比は0.3:0.7～1.0:0の間が好ましく、0.5:0.5～0.8:0.2が更に好ましい。)、テレフタル酸とエチレングリコール、ビスフェノールAのコポリマー(エチレングリコールとビスフェノールAの混合モル比は0.6:0.4～0:1.0の間が好ましく、更には0.5:0.5～0:0.9が好ましい。)、イソフタル酸、パラフェニレンジカルボン酸、テレフタル酸とエチレングリコールのコポリマー(イソフタル酸;パラフェニレンジカルボン酸のモル比はテレフタル酸を1とした時それぞれ0.1～1.0、0、0.1～2.0、0、更に好ましくは、それぞれ0.2～5.0、0.2～1.0、0が好ましい)、ナフタレンジカルボン酸、ネオペンチルグリコールとエチレングリコールのコポリマー(ネオペンチルグリコールとエチレングリコールのモル比は1:0～0.7:0.3が好ましく、より好ましくは0.9:0.1～0.6:0.4)テレフタル酸、エチレングリコールとビスフェノールAのコポリマー(エチレングリコールとビスフェノールAのモル比は、0:1.0～0.8:0.2が好ましく、さらに好ましくは0.1:0.9～0.7:0.3である。)、パラヒドロキシ安息香酸、エチレングリコールとテレフタル酸のコポリマー(パラヒドロキシ安息香酸、エチレングリコールのモル比は1:0～0.1:0.9が好ましく、さらに好ましくは0.9:0.1～0.2:0.8)等の共重合体およびPENとPET(組成比0.3:0.7～1.0:0が好ましく、0.5:0.5～0.8:0.2が更に好ましい)、PETとPAr(組成比0.6:0.4～0:1.0が好ましく、0.5:0.5～0:0.9が更に好ましい)等のポリマーブレンドでも良い。最も好ましいのは少なくとも2,6-ナフタレンジカルボン酸を含むポリエステルである。PENはその中の代表例である。

【0017】これらのホモポリマーおよびコポリマーは、従来公知のポリエステルの製造方法に従って合成できる。例えば酸成分をグリコール成分と直接エステル化反応するか、または酸成分としてジアルキルエステルを用いる場合は、まず、グリコール成分とエステル交換反

応をし、これを減圧下で加熱して余剰のグリコール成分を除去することにより、合成することができる。あるいは、酸成分を酸ハライドとしておき、グリコールと反応させてもよい。この際、必要に応じて、エステル交換反応、触媒あるいは重合反応触媒を用いたり、耐熱安定化剤を添加してもよい。これらのポリエステル合成法については、例えば、高分子実験学第5巻「重縮合と重付加」(共立出版、1980年)第103頁～第136頁、「合成高分子V」(朝倉書店、1971年)第18頁～第286頁の記載を参考に行うことができる。こ

れらのポリエステルの好ましい平均分子量の範囲は約5,000ないし50,000である。

【0018】また、このようにして得られたポリマーのポリマーブレンドは、特開昭49-5482、同64-4325、特開平3-192718、リサーチ・ディスクロージャー283、739-41、同284、779-82、同294、807-14に記載した方法に従って、容易に形成することができる。次に本発明に用いるポリエステルはTgが90℃以上200℃以下のものが好ましく、この具体的化合物例を下に示す。

・ホモポリマー

PEN: [2, 6-ナフタレンジカルボン酸 (NDCA) / エチレングリコール (EG) (100/100)] Tg=119℃
 PCT: [テレフタル酸 (TPA) / シクロヘキサジメタノール (CHDM) (100/100)] Tg=93℃
 PAr: [TPA / ビスフェノールA (BPA) (100/100)] Tg=192℃

・共重合体 (() 内はモル比を表わす。)

PBC-1 2, 6-NDCA / TPA / EG (50/50/100) Tg=92℃
 PBC-2 2, 6-NDCA / TPA / EG (75/25/100) Tg=102℃
 PBC-3 2, 6-NDCA / TPA / EG / BPA (50/50/75/25) Tg=112℃
 PBC-4 TPA / EG / BPA (100/50/50) Tg=105℃
 PBC-5 TPA / EG / BPA (100/25/75) Tg=135℃
 PBC-6 TPA / EG / CHDM / BPA (100/25/25/50) Tg=115℃
 PBC-7 IPA / PPDC / TPA / EG (20/50/30/100) Tg=95℃

【0019】

PBC-8 NDCA / NPG / EG (100/70/30) Tg=105℃
 PBC-9 TPA / EG / BP (100/20/80) Tg=115℃
 PBC-10 PHBA / EG / TPA (200/100/100) Tg=125℃
 PBC-11 NDCA / TPA / EG (52/48/100) Tg=93℃
 PBC-12 NDCA / TPA / EG / BPA (50/50/75/25) Tg=102℃
 PBC-13 NDCA / TPA / EG (60/40/100) Tg=103℃
 PBC-14 NDCA / TPA / EG (48/52/100) Tg=89℃
 PBC-15 NDCA / TPA / EG (35/65/100) Tg=87℃

・ポリマーブレンド (() 内は重量比を表わす。)

PBB-1 PEN / PET (60/40) Tg=95℃
 PBB-2 PEN / PET (80/20) Tg=104℃
 PBB-3 PAr / PEN (50/50) Tg=142℃

9	PBB-4 PAr/PCT (50/50)	10	Tg=118℃
	PBB-5 PAr/PET (60/40)		Tg=101℃
	PBB-6 PEN/PET/PAr (50/25/25)		Tg=108℃

【0020】本発明のポリエステル支持体は、前述のように表面処理後の耐傷性確保のために表面に凹凸を有することが好ましく、その凹凸は表面粗さ(Ra)で表現され、0.001~0.05μmにするのが好ましい。この範囲以下では十分な耐傷性を得ることができず、これ以上では、支持体の引っかかりが増大し逆に耐傷性が低下する。また、ヘイズも上昇し透明性も低下し易い。このような凹凸を有するポリエステル支持体は、通常ポリエステルを形成するための反応時、例えばポリエステル交換法による場合のエステル交換反応中あるいは重縮合反応中の任意の時期、又は直接重合法による場合の任意の時期に、微粒子を反応系中に添加することにより製造することができる。好ましくは、重縮合反応の初期例えば固有粘度が約0.3に至るまでの間に、添加するのが好ましい。

【0021】また、本発明に使用できる微粒子は、下記式

$$f = V/D^3$$

ここで、Vは粒子1ヶ当りの平均体積(μm³)であり、そしてDは粒子の平均最大粒径(μm)である。で定義される体積形状係数(f)が0.2より大きくそしてπ/6以下であるものである。上記定義において、Dの粒子の平均最大粒径は粒子を横切る任意の直線が粒子*

*の周囲と交叉する2点間の距離のうち最大の長さを持つ距離をいうものと理解すべきである。本発明における微粒子のより好ましいfの値は0.3~π/6であり、さらに好ましいfの値は、0.4~π/6である。fの値がπ/6である粒子は真球である。下限よりも小さいf値をもつ微粒子の使用ではフィルムヘイズが大きくなり易い傾向があった。

【0022】そして、この球状微粒子は平均粒径が0.05~3.0μm、好ましくは0.05~1.0μm、更に好ましくは0.1~0.8μmである。

【0023】シリカ粒子の平均粒径(測定粒子の面積円相当径の総和/測定粒子の数)が0.05μm以下では、充分なきしみ防止性が得られずその結果傷がつき易く好ましくない。また平均粒径が3.0μmを超えると、フィルム表面の突起が高くなり耐傷性が強度が低下するため好ましくない。また、これら球状シリカ粒子は粒径分布がシャープであることが好ましく、分布の急峻度を表わす相対標準偏差が0.5以下、更には0.4以下、特に0.3以下であることが好ましい。この相対標準偏差は次式で表わされる

【0024】

【数2】

$$\text{相対標準偏差} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (D_i - \bar{D})^2}{n}} / \bar{D}$$

【0025】

【数3】

ここで、D_i：個々の粒子の面積円相当径(μm)

\bar{D} ：面積円相当径の平均値

$$\left(= \frac{\sum_{i=1}^n D_i}{n} \right) (\mu m)$$

n：粒子の個数

を表わす。

【0026】を表わす。相対標準偏差が0.5以下の微粒子を用いると、該粒子が真球状で且つ粒度分布が極めて急峻であり、突起高さのそろった耐傷性・透明性の優れたポリエステル支持体が得られる。

【0027】このような微粒子の添加量は、ポリエステ

ルに対して0.001~0.8重量%とする必要があり、好ましくは0.005~0.6重量%、更に好ましくは0.1~0.5重量%である。添加量が0.001重量%未満では、巻きとり時にきしみが発生し傷が発生しやすくなる。一方0.8重量%を超えるとヘイズが上昇し透明性が低下し、さらに引っかかり強度が低下するため好ましくない。このような微粒子は、有機物、無機物いづれでもよく、無機物微粒子の例としては、好ましくは、イ、二酸化ケイ素；ロ、アルミナ；ハ、SiO₂分を30重量%以上含有するケイ酸塩(例えば非晶質あるいは結晶質の粘土鉱物、アルミノシリケート(焼生物や水和物を含む)、温石綿、ジルコン、フライアッシュ等)；ニ、Zn、Zr及びTiの酸化物；ホ、Ca及びBaの硫酸塩；ヘ、Li、Ba及びCaのリン酸塩(1水素塩や2水素塩を含む)；ト、Li、Na及びKの安息香酸塩；チ、Ca、Ba、Zn及びHnのテレフタル酸塩；リ、Mg、Ca、Ba、Zn、Cd、Pb、Sr、Hn、Fe、Co及びNiのチタン酸塩；ヌ、Ba及びPbのクロム酸塩；ル、炭素(例えばカーボンブラ

ック、グラファイト等) ; ヲ、ガラス (例えばガラス粉、ガラスビーズ等) ; ワ、Ca及びMgの炭素塩 ; カ、ホタル石 ; 及びヨ、ZnSが例示される。更に好ましくは、無水ケイ酸、含水ケイ酸、酸化アルミニウム、ケイ酸アルミニウム (焼成物、水和物等を含む) 、 10 1リチウム、 3リチウム、 3ナトリウム、 3カルシウム、 3硫酸バリウム、 3酸化チタン、安息香酸リチウム、これらの化合物の複塩 (水和物を含む) 、 3ガラス粉、粘土 (カオリン、ベントナイト、白土等を含む) 、タルク、ケイ藻土、炭酸カルシウム等が例示される。特に好ましくは二酸化ケイ素、アルミナ炭酸カルシウムが 10 挙げられる。また、これらの微粒子は有機物であってもよく、例えば架橋ポリスチレン、架橋ポリメチルメタクリレート等を用いることができる。また、シリコーン樹脂を用いてもよい。これらの微粒子は単体で用いてもよく、混合して用いてもよい。

【0028】また、これらのポリマーフィルム中に蛍光防止および経時安定性付与の目的で紫外線吸収剤を、練り込んでも良い。紫外線吸収剤としては、可視領域に吸収を持たないものが望ましく、かつその添加量はポリマー 20 フィルムの重量に対して通常0.5重量%ないし20重量%、好ましくは1重量%ないし10重量%程度である。0.5重量%未満では紫外線劣化を抑える効果が期待できない。紫外線吸収剤としては、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン、4-ドデシルオキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシベンゾフェノンなどのベンゾフェノン系、2 30 (2'-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2(2'-ヒドロキシ3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2(2'-ヒドロキシ-3'-ジ-tert-ブチル-5'-メチルフェニル) ベンゾトリアゾール等のベンゾトリアゾール系、サリチル酸フェニル、サリチル酸メチル等のサリチル酸系紫外線吸収剤が挙げられる。

【0029】また、ポリエステルフィルムを写真感光材料用支持体として使用する際に問題となる性質の一つに 40 支持体が高屈折率であるために発生するふちかぶりの問題があげられる。ポリエステル特に芳香族系ポリエステルの屈折率は、1.6~1.7と高いのに対し、この上に塗設する感光層の主成分であるゼラチンの屈折率は1.50~1.55とこの値より小さい。従って、光がフィルムエッジから入射した時、ベースと乳剤層の界面で反射しやすい。従って、ポリエステル系のフィルムはいわゆるライトパイピング現象 (ふちかぶり) を起こす。この様なライトパイピング現象を回避する方法としてはフィルムに不活性無機粒子等を含有させる方法なら 50 びに染料を添加する方法等が知られている。フィルム染

色に使用する染料については感光材料の一般的な性質上グレー染色が好ましく、また染料はポリエステルフィルムの製膜温度域での耐熱性に優れ、かつポリエステルとの相溶性に優れたものが好ましい。染料としては、上記観点から三菱化成製のDiarexin、日本化薬製のKayaset等ポリエステル用として市販されている染料を混合することにより目的を達成することが可能である。染色濃度に関しては、マクベス社製の色濃度計にて可視光域での色濃度を測定し少なくとも0.01以上であることが必要である。更に好ましくは0.03以上である。このような染料を本発明の微粒子と一緒に支持体中に混練してもよい。

【0030】次に支持体の製膜方法について説明する。本発明の二軸配向フィルムを製造する際に、球状シリカ粒子、あるいはそれと不活性粒子又は内部析出粒子を芳香族ポリエステルの重合前又は重合中に重合釜中で、重合終了後ベレタイズするとき、押出機中であるいはシート状に熔融押出しする際押出機中で該芳香族ポリエステルと十分に混練すればよい。

【0031】本発明のポリエステルフィルムは、例えば融点 (T_m : $^{\circ}\text{C}$) ないし (T_m+70) $^{\circ}\text{C}$ の温度で芳香族ポリエステルの熔融押出して固有粘度0.45~0.9の未延伸フィルムを得、該未延伸フィルムを一軸方向 (縦方向又は横方向) に (T_g-10) $^{\circ}\text{C}$ ~ (T_g+70) $^{\circ}\text{C}$ の温度 (但し、 T_g :芳香族ポリエステルのガラス転移温度) で2.5~5.0倍の倍率で延伸し、次いで上記延伸方向と直角方向 (一段目延伸が縦方向の場合には、二段目延伸は横方向となる) に T_g ($^{\circ}\text{C}$) ~ (T_g+70) $^{\circ}\text{C}$ の温度で2.5~5.0倍の倍率で延伸することで製造できる。この場合、面積延伸倍率は9~22倍、更には12~22倍にするのが好ましい。延伸手段は同時二軸延伸、逐次二軸延伸のいずれでもよい。

【0032】更に、二軸配向フィルムは、(T_g+70) $^{\circ}\text{C}$ ~ T_m ($^{\circ}\text{C}$) の温度で熱固定することができる。例えばポリエチレン-2,6-ナフタレートフィルムについては190~250 $^{\circ}\text{C}$ で熱固定することが好ましい。熱固定時間は例えば1~60秒である。また弾性率をさらにあげたい場合にはこれ等の二軸延伸フィルムについて、熱固定温度を (T_g+20) $^{\circ}\text{C}$ ~ (T_g+70) $^{\circ}\text{C}$ として熱固定し、更にこの熱固定温度より10~40 $^{\circ}\text{C}$ 高い温度で縦又は横に延伸し、続いて更にこの温度より20~50 $^{\circ}\text{C}$ 高い温度で更に横又は縦に延伸し、縦方向の場合延伸倍率5.0~6.9倍、横方向の総合延伸倍率を5.0~6.9倍とすることにより得られる。延伸方法は逐次二軸延伸であっても同時二軸延伸であってもよい。また縦方向・横方向の延伸回数は限定されるものではない。

【0033】このようにして成膜したポリエステルのヘイズは3%以下0%以上であり、好ましくは、2%以下、さらに好ましくは1.5%以下である。ヘイズが3

%以上になると、写真画像の鮮鋭度が劣るようになる。また、本発明のポリエステル支持体同志の摩擦係数は0.6以上であり、好ましくは0.7以上、さらに好ましくは0.75以上である。摩擦係数が0.6より小さいと製造工程のロールでスリップを起こし擦傷の原因となる。また、長尺のフィルムを巻取る際にスリップを起こし巻ずれの原因となる。本発明のポリエステルの厚みは、50~100 μ mであり、これより薄いと乳剤の収縮力に耐えきれず、桶状カールとなり、これ以上厚いとカメラやパトローネを薄く小さくすることができない。

【0034】また支持体の表面粗さRaは、0.001~0.05 μ mであることが好ましい。この値が、0.001以下であれば充分なきしみ防止能を得ることができずその結果傷が発生し易くなる、また0.05以上であれば引っかかりが大きくなり再び耐傷性が低下する。

【0035】本発明におけるナーリングは、特公昭57-36129号に示される方法に従って実施した。ナーリングの高さはナーリング部とナーリングを付けていない部分の厚みを測定して求めた。ナーリングの高さは、5 μ m以上50 μ m以下が好ましかった。5 μ m以下ではきしみ防止効果が不十分であり、一方50 μ m以上では巻き取り時に巻きずれを生じ易いという問題があった。また、ナーリングは、製品の得率の観点から、フィルム端部に付けるのが好ましい。さらに、巻ずれを防ぐ観点からフィルム両端に付ける方が好ましい。

【0036】巻きぐせカールの問題を解消する手段として、USP4141735号明細書等によりフィルムを加熱処理することにより、カールが低減することが知られている。この熱処理は、ガラス転移温度を少し下廻る温度で行うことが処理時間短縮のために望ましく、50℃以上ガラス転移温度以下、より好ましくは、ガラス転移温度を30℃下廻る温度以上ガラス転移温度以下である。一方、この温度条件で熱処理を行う場合、0.1時間以降効果が認められる。一方、1500時間以上では、その効果はほとんど飽和する。従って0.1時間以上1500時間以下で熱処理することが必要である。さらにまた本発明のポリエステルの熱処理する方法において、時間を短縮するために予めTg以上に短時間加熱（好ましくはTgの20℃以上100℃以下の5分~3時間処理する）することが、好ましい。又加熱方法においては、加熱倉庫にフィルムのロールをそのまま放置して加熱処理してもよく、またフィルムをヒートロールや、ヒーター等で搬送してから昇温し、高温のまま巻き取った後熱処理を施してもよい。更には長い加熱ゾーンを搬送中に熱処理してもよい。さらに熱処理で用いられるロール巻き芯は、そのフィルムへの温度伝播が効率よくいくために中空かないしは加熱出来るように電気ヒーター内蔵または高温液体を流液できるような構造を有するものが好ましい。ロール巻き芯の材質は特に限定され

ないが、熱による強度ダウンや変形のないものが好ましく、例えばステンレス、ガラスファイバー入樹脂を挙げることが出来る。

【0037】このようにして成膜したポリマーフィルムを支持体を使用する場合、(1)表面処理をしたのち、直接写真乳剤を塗布して接着力を得る方法、(2)下塗第1層で、例えば塩化ビニル、塩化ビニリデン、ブタジエン、メタクリル酸、アクリル酸、イタコン酸、無水マレイン酸などの中から選ばれた単量体を出発原料とする共重合体を始めとして、ポリエチレンイミン、エポキシ樹脂、グラフト化ゼラチン、ニトロセルロース、などを使用し、下塗第2層では主としてゼラチンを使用する方法、(3)支持体を膨潤させ、親水性下塗ポリマーと界面混合させることによる単層法がある。本発明に使用する親水性下塗ポリマーとしては、水溶性ポリマー、セルロースエステル、ラテックスポリマー、水溶性ポリエステルなどが例示される。水溶性ポリマーとしては、ゼラチン、ゼラチン誘導体、カゼイン、寒天、アルギン酸ソーダ、でんぶん、ポリビニールアルコール、ポリアクリル酸共重合体、無水マレイン酸共重合体などであり、セルロースエステルとしてはカルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロースなどである。ラテックスポリマーとしては塩化ビニル含有共重合体、塩化ビニリデン含有共重合体、アクリル酸エステル含有共重合体、酢酸ビニル含有共重合体、ブタジエン含有共重合体などである。この中でも最も好ましいのはゼラチンである。

【0038】本発明に使用される支持体を膨潤させる化合物として、レゾルシン、クロルレゾルシン、メチルレゾルシン、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、フェノール、o-クロルフェノール、p-クロルフェノール、ジクロルフェノール、トリクロルフェノール、モノクロル酢酸、ジクロル酢酸、トリフルオロ酢酸、抱水クロラルなどがあげられる。本発明の下びき層には種々のゼラチン硬化剤を用いることができる。ゼラチン硬化剤としてはクロム塩（クロム明ばんなど）、アルデヒド類（ホルムアルデヒド、グルタルアルデヒドなど）、イソシアネート類、活性ハロゲン化合物（2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-S-トリアジンなど）、エピクロルヒドリン樹脂などを挙げることができる。

【0039】本発明の下びき層にはSiO₂、TiO₂、マット剤の如き無機物微粒子又はポリメチルメタクリレート共重合体微粒子（1~10 μ m）をマット剤として含有することができる。これ以外にも、下塗液には、必要に応じて各種の添加剤を含有させることができる。例えば界面活性剤、帯電防止剤、アンチハレーション剤、着色用染料、顔料、塗布助剤、カブリ防止剤等である。本発明において、下塗第1層用の下塗液を使用する場合には、レゾルシン、抱水クロラル、クロルフェノールなどの如きエッチング剤を下塗液中に含有させる

必要は全くない。しかし所望により前記の如きエッチング剤を下塗中に含有させることは差し支えない。

【0040】本発明に係わる下塗液は、一般によく知られた塗布方法、例えばディップコート法、エアークラフトコート法、カーテンコート法、ローラーコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法、或いは米国特許第2,681,294号明細書に記載のホッパーを使用するエクストルージョンコート法により塗布することが出来る。所望により、米国特許第2,761,791号、同3,508,947号、同2,941,898号、及び同3,526,528号明細書、原崎勇次著、「コーティング工学」253頁(1973年、朝倉書店発行)などに記載された方法により2層以上の層を同時に塗布することが出来る。

【0041】バック層のバインダーとしては、疎水性ポリマーでもよく、下びき層に用いる如き親水性ポリマーであってもよい。本発明の感光材料のバック層には、帯電防止剤、易滑剤、マット剤、界面活性剤、染料等を含有することができる。本発明のバック層で用いられる帯電防止剤としては、特に制限はなく、たとえばアニオン性高分子電解質としてはカルボン酸及びカルボン酸塩、スルホン酸塩を含む高分子で例えば特開昭48-22017号、特公昭46-24159号、特開昭51-30725号、特開昭51-129216号、特開昭55-95942号に記載されているような高分子である。カチオン性高分子としては例えば特開昭49-121523号、特開昭48-91165号、特公昭49-24582号に記載されているようなものがある。またイオン性界面活性剤もアニオン性とカチオン性とがあり、例えば特開昭49-85826号、特開昭49-33630号、米国特許第2,992,108号、米国特許第3,206,312号、特開昭48-87826号、特公昭49-11567号、特公昭49-11568号、特開昭55-70837号などに記載されているような化合物を挙げることができる。

【0042】本発明のバック層の帯電防止剤として最も好ましいものは、 ZnO 、 TiO_2 、 SnO_2 、 Al_2O_3 、 In_2O_3 、 SiO_2 、 MgO 、 BaO 、 MoO_3 、 V_2O_5 の中から選ばれた少なくとも1種の結晶性の金属酸化物あるいはこれらの複合酸化物の微粒子である。本発明に使用される導電性の結晶性酸化物又はその複合酸化物の微粒子はその体積抵抗率が $10^7 \Omega \cdot cm$ 以下、より好ましくは $10^5 \Omega \cdot cm$ 以下である。またその粒子サイズは $0.002 \sim 0.7 \mu m$ 、特に $0.005 \sim$

$0.3 \mu m$ とすることが望ましい。以上述べてきた、表面処理、熱処理、下塗り、バック層塗布は表面処理後に下塗り、バック層塗布を行えば、それ以外の順番はいずれでもよく、中でも次のような順番が好ましい。

- ① 熱処理→表面処理→下塗り、バック層塗布
- ② 表面処理→熱処理→下塗り、バック層塗布
- ③ 表面処理→バック層塗布→熱処理→下塗り

【0043】次に本発明の写真感光材料の写真層について記載する。ハロゲン化銀乳剤層としては黑白用カラー用何れでもよい。ここではカラーハロゲン化銀写真感光材料について説明する。本発明の感光材料は、支持体上に青感色性層、緑感色性層、赤感色性層のハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層が設けられていればよく、ハロゲン化銀乳剤層および非感光性層の層数および層順に特に制限はない。典型的な例としては、支持体上に、実質的に感色性は同じであるが感光度の異なる複数のハロゲン化銀乳剤層から成る感光性層を少なくとも1つ有するハロゲン化銀写真感光材料であり、該感光性層は青光、緑色光、および赤色光の何れかに感色性を有する単位感光性層であり、多層ハロゲン化銀カラー写真感光材料においては、一般に単位感光性層の配列が、支持体側から順に赤感色性層、緑感色性層、青感色性の順に設置される。しかし、目的に応じて上記設置順が逆であっても、また同一感色性層中に異なる感光性層が挟まれたような設置順をも取り得る。

【0044】上記、ハロゲン化銀感光性層の間および最上層、最下層には各層の中間層等の非感光性層を設けてもよい。該中間層には、特開昭61-43748号、同59-113438号、同59-113440号、同61-20037号、同61-20038号に記載されているようなカプラー、DIR化合物等が含まれていてもよく、通常用いられるように混色防止剤を含んでいてもよい。各単位感光性層を構成する複数のハロゲン化銀乳剤層は、西独特許第1,121,470号あるいは英国特許第923,045号、特開昭57-112751号、同62-200350号、同62-206541号、同62-206543号、同56-25738号、同62-63936号、同59-202464号、特公昭55-34932号、同49-15495号に記載されている。

【0045】本発明に使用できる公知の写真用添加剤も上記の2つのリサーチ・ディスクロージャーに記載されており、下記の表に関連する記載箇所を示した。

(添加剤種類)	(RD176439)	(RD187169)
1 化学増感剤	23頁	648頁右欄
2 感度上昇剤		同上
3 分光増感剤、強色増感剤	23~24頁	648頁右欄 ~649頁右欄
4 増白剤	24頁	

17		18
5 かぶり防止剤および安定剤	24～25頁	649頁右欄～
6 光吸収剤、フィルター染料、紫外線吸収剤	25～26頁	649頁右欄 ～650頁左欄
7 ス테인防止剤	25頁右欄	650頁左～右欄
8 色素画像安定剤	25頁	
9 硬膜剤	26頁	651頁左欄
10 バインダー	26頁	同上
11 可塑剤、潤滑剤	27頁	650頁右欄
12 塗布助剤、表面活性剤	26～27頁	650頁右欄

また、ホルムアルデヒドガスによる写真性能の劣化を防止するために、米国特許4,411,987号、や同第4,435,503号に記載されたホルムアルデヒドと反応して、固定化できる化合物を感光材料に添加することが好ましい。

【0046】本発明には種々のカラーカプラーを使用することができ、その具体例は前出のリサーチ・ディスクロージャー(RD)No.17643、VII-C～Gに記載された特許に記載されている。

【0047】本発明のポリエステル支持体を使用した写真フィルムは巻ぐせが付にくい特徴から、小さな内径でパトローネ内又は、フィルム一体型カメラ内に収納して用いることができるが、内径が3mm以下では感材の圧力による写真性の悪化が著しく実用上使用できない。従って本発明では好ましいフィルムのカメラ内での内径は3mm以上であり、又上限は12mmが好ましく、より好ましくは5mmから11mm、更に好ましくは6mmから10mmである。

【0048】

【実施例】

実施例-1

以下実施例により本発明を更に説明する。本発明はこれに限定されるものではない。なお、本発明における種々の用語、物性値及び特性の測定法は以下の如くである。

(1) コアセット

フィルムを所定の条件でスプールに巻き付けて巻ぐせを付けること。

(2) コアセットカール

コアセットにより付けた長さ方向の巻ぐせ。巻ぐせの程度は、ANSI/ASC pH1.29-1985のTest Method Aに従って測定し、 $1/R$ [m] (Rはカールの半径)で表示した。

(3) ガラス転移温度(T_g)

示差熱分析計(DSC)を用い、サンプルフィルム10mgをヘリウム気流中、1度300℃まで20℃/分で昇温後急冷し、再び20℃/分で昇温していった時、ベースラインから偏奇しはじめる温度と新たなベースラインに戻る温度の算術平均温度もしくはT_gに吸熱ピークが現われた時はこの吸熱ピークの最大値に示す温度をT_gとして定義する。

【0049】I. 微粒子の評価

(1) 粒子の粒径

粒子粒径の測定には次の2つの方法がある。内部析出型粒子の場合は(2)の方法を用い、それ以外は(1)の方法で測定する。

1) 球状微粉体から、平均粒径、粒径比等を求める場合。

2) フィルム中の微粉体粒子の平均粒径、粒径比等を求める場合。

1) 球状粒子粉体からの場合：電顕試料台上に球状微粉体を個々の粒子ができるだけ重ならないように散在せしめ、金スパッター装置によりこの表面に金薄膜蒸着層を厚み200～300Åで形成せしめ、走査型電子顕微鏡にて10000～30000倍で観察し、日本レギュレーター(株)製ルーゼックス500にて、少なくとも100個の粒子の最大径(D_{li})、最小径(D_{si})及び面積円相当径(D_i)を求める。そして、これらの次式で表わされる数平均値をもって、球状微粉体粒子の最大径(D₁)、最小径(D_s)、平均粒径(D₋)を表わす。

【0050】

【数4】

$$D_1 = \left(\sum_{i=1}^n D_{li} \right) / n$$

$$D_s = \left(\sum_{i=1}^n D_{si} \right) / n$$

$$\bar{D} = \left(\sum_{i=1}^n D_i \right) / n$$

【0051】2) フィルム中の球状微粒子の場合：試料フィルム小片を走査型電子顕微鏡用試料台に固定し、日本電子(株)製スパッターリング装置(JFC-1100型イオンスパッターリング装置)を用いてフィルム表面に下記条件にてイオンエッチング処理を施す。条件はベルジャー内に試料を装置し、約10⁻³ Torrの真空状態まで真空度を上げ、電圧0.25kV、電流12.5mAにて約10分間イオンエッチングを実施する。更に同装置にてフィルム表面に金スパッターを施し、走査型

19

電子顕微鏡にて10000～30000倍で観察し、日本レギュレーター（株）製ルーゼックス500にて少くとも100個の粒子の最大径（D_{li}）、最小径（D_{si}）及び面積円相当径（D_i）を求める。以下、上記イ）と同様に行う。

【0052】（2）相対標準偏差

$$\text{相対標準偏差} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (D_i - \bar{D})^2 \cdot \phi_i}{\bar{D}^2}}$$

ここで

D_i : (1) 項で求めた各々の粒径

\bar{D} : (1) 項で求めた平均径

n : (1) 項での積算曲線を求めたときの分割数

ϕ_i : 各粒径の粒子の存在確率（マスパーセント）

を表わす。

【0054】II. 成膜フィルムおよび表面処理後の物性評価

（1）フィルム表面粗さ（Ra）

中心線平均粗さ（Ra）としてJIS-B0601で定義される値であり、本発明では（株）小坂研究所の触針式表面粗さ計（SURFCORDER SE-30C）を用いて測定する。測定条件等は次の通りである。

- （a）触針先端半径：2 μm
- （b）測定圧力：30 mg
- （c）カットオフ：0.25 mm
- （d）測定長：0.5 mm
- （e）データーのまとめ方

同一試料について5回繰返し測定し、最も大きい値を1つ除き、残り4つのデーターの平均値の少数点以下4桁目を四捨五入し、小数点以下3桁目まで表示する。

【0055】（2）きしみ性

平滑なガラス板上にフィルム同志を2枚重ね、その上にゴム板を更にその上に荷重を載せ、2枚のフィルムの接圧を2 g/cm²として20 mm/minでフィルム同志を滑らせて摩擦力を測定した。5 mm滑らせた点で摩擦係数を動摩擦係数としこれをきしみ性の指標とした。

（3）ヘイズ

ASTN-D 1003-52に従って測定した。

（4）引き強度

サンプルフィルム（3.5 mm×1.8 m）を135カートリッジ内に入れ、中で巻きゆるませた状態で50℃24時間の熱処理を行った。これを取り出し、バック面に先端の直径が25 μmのダイヤ針を垂直にあて、連続荷重をかけて60 cm/分の速度で引っかいた。乳剤層をアンチホルミンで脱膜後ライトテーブル上で観察し、透過光で傷が見えはじめる荷重を引き強度とした。

（5）支持体の黄色みの評価

グロー放電処理後の支持体について、400 nmでの吸

20

*上記1）項の積算曲線より差分粒度分布を求め、次の相対標準偏差の定義式にもとづいて相対標準偏差を算出する。

【0053】

【数5】

光度（A）を測定した。測定はサンプル側に表面処理後のフィルム、リファレンス側を空気で測定した。同様の方法で表面処理前のフィルムの吸光度（A'）を測定し、（A）／（A'）をフィルムの黄色みの増加量とした。

【0056】（6）傷の発生

グロー放電処理後の支持体を20 kg/1 m幅の張力で30 m/分で巻き取った後これを巻きほぐして反射光源で傷の発生を調べた。5 cm□中に肉眼で確認される傷が0～3本以下を○、4～6本を△、6本以上のものを×で示した。

【0057】（7）巻き姿

1 m幅のベースを20 kg/1 m幅の一定張力で30 m/分の速度で3000 m巻き取っていった時に、ベース端面の凹凸の差の最大値が10 mm以下のものを○、10～20 mmのものを△、20 mm以上のものを×で示した。

（8）O1s/C1s強度比

表面処理直後の支持体を次の条件で測定した。

- ・装置：ESCA-750型（島津製作所製）
- ・X線源：Mg Kα線
- ・測定速度：0.5秒/eV

なお、ピーク面積の求め方、チャージシフトの方法は上に述べたとおりである。

（9）表面エネルギー

上に述べた方法により、表面処理直後の支持体のヨウ化メチレンと水の接触角を測定し、表面エネルギーを算出した。

【0058】III. 感光層塗設後のフィルムの評価

（1）巻ぐせ

フィルム（3.5 mm×1.8 m）を25℃60%RHの中で一晚以上調湿し、これを所定の条件（温度、時間）で8 mmφのスプールにコアセットしたものを、一晚放冷した後、これをミニラボ（FP-550B：富士写真フイ

ルム製)で現像処理し、ミニラボ処理に伴うトラブルとカール値の測定(ANSI/ASC pH1.29-1985 method Aに従いカール板を用いて実施)した。なお、現像処理液の組成、処理時間等は、特願平5-82の実施例1の方法と同じである。

【0059】(2)密着評価

(2-1)乾燥時の密着評価法

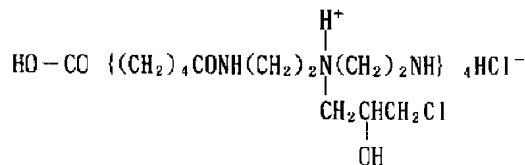
サンプル表面に、カミソリで縦横5mm間隔に6本ずつ切れ目をいれて25個のます目を作り、この上に粘着テープ(日東電気工業(株)製、ニッターテープ)を貼り付け、180度方向に素早く引き剥がす。この方法において、未剥離部分が95%以上の場合をA級、90%以上の場合をB級、60%以上の場合をC級、60%未満の場合をD級とする。写真材料として十分実用に耐える密着強度とは、上記4段階評価のうちA級に分類される物である。

【0060】(2-2)湿潤時の密着評価法

以下に示す、発色現像、定着、安定浴の各処理段階において、液中でフィルムの乳剤面を鉄筆を用いて引掻傷を×印に付け、これをゴムサックをつけた指頭で強く5回擦り×の線に沿って剥がれた最大の剥離幅により密着力を評価する。乳剤層が傷以上に剥離しない場合をA級、最大剥離幅が2mm以内の時をB級、最大剥離幅が5mm以内の時をC級、他をD級とする。写真材料として十分実用に耐える密着強度とは、上記4段階評価のうちA級に分類される物である。

【0061】1.支持体の製膜

表1に示した条件で微粒子を含有する極限粘度0.60のポリエチレン-2,6-ナフタレートおよびその誘導体をエステル交換法により合成し、そのポリエチレンテレフタレートペレットを170℃で4時間乾燥した後ターダイから熔融押し出した後、縦方向に3.4倍、横方向に4倍延伸し、厚み85μmの2軸延伸フィルムを作成した。押し出し温度は300℃、縦延伸温度は140℃、横延伸温度は130℃であった。このようにして作った2軸延伸フィルムを250℃で6秒間熱固定した。このようにして製膜したフィルムについて、ヘイズ、引き強度、摩擦係数、表面粗さを測定し表1に示した。*



0.05 重量部

【0064】火炎処理を行った水準の支持体について、下記下塗り液を塗布し115℃で2分間乾燥後巻取った。塗布量は、10ml/m²であった。

ゼラチン	1.0 重量部
水	1.0 "
酢酸	1.0 "

*2.ナーリング

このフィルムに表1に示すようなナーリングを付けた。

3.支持体の熱処理

表1の水準1-1~37に対して、直径150mmの巻き芯に感光層塗布予定面を外巻きにして巻き付け、110℃の空気恒温槽中で24時間熱処理を施した。

【0062】4.支持体の表面処理

4-1)グロー放電処理

上記熱処理後の支持体を表1に示した条件でフィルムの両面にグロー放電処理を施した。ここで用いたグロー放電処理装置は、電極は直径30mm、長さ400mmのアルミ製の棒電極を10cm間隔に4本絶縁板上に固定したものでありこの電極面から150mm離れた所を2秒間支持体を通して処理を施した。また、ベースの温度調整は、グロー放電電極の直前に設置したヒートロールを2秒間接触させて行った。また、放電処理直後に冷却ロール(25℃)を置き、その後巻き取るようにした。この後、XPS測定、表面エネルギー測定およびブロッキング性、巻き姿、黄色みの評価を行った。

4-2)火炎処理

春日電気(株)製フレーム処理装置を使用し、支持体の表裏面を次の条件で表面処理を実施した。

- ・都市ガス/空気比 : 1/5
- ・火炎処理量 : 表1中に記載
- ・内炎と支持体の距離 : 5cm
- ・火炎処理中に支持体が接しているロール温度 : 35℃

この後XPS測定、表面エネルギー測定およびブロッキング性巻き姿、黄色みの評価を行った。

5.下塗り層の塗設

グロー放電処理を行った水準の支持体について、下記下塗り液を塗布し、115℃で2分間乾燥後巻取った。塗布量は10ml/m²であった。

ゼラチン	1 重量部
水	1 "
メタノール	50 "

【0063】

【化1】

メタノール	50.0 "
エチレンジクロライド	50.0 "
p-クロロフェノール	4.0 "

6.バック層の塗設

下塗後の上記全ての水準の支持体の下塗層を設けた側とは反対側の面に下記組成のバック層を塗設した。

6-1) 導電性微粒子分散液(酸化スズ-酸化アンチモン複合物分散液)の調製:塩化第二スズ水和物230重量部と三塩化アンチモン23重量部をエタノール3000重量部に溶解し均一溶液を得た。この溶液に1Nの水酸化ナトリウム水溶液を前記溶液のpHが3になるまで滴下し、コロイド状酸化第二スズと酸化アンチモンの共沈澱を得た。得られた共沈澱を50℃に24時間放置し、赤褐色のコロイド状沈澱を得た。

【0065】赤褐色コロイド状沈澱を遠心分離により分離した。過剰なイオンを除くため沈澱に水を加え遠心分離によって水洗した。この操作を3回繰り返し過剰イオンを除去した。過剰イオンを除去したコロイド状沈澱200重量部を水1500重量部に再分散し、600℃に加熱した焼成炉に噴霧し、青味がかった平均粒径0.1*

〔処方A〕

上記導電性微粒子分散液	10重量部
ゼラチン	1重量部
水	27重量部
メタノール	60重量部
レゾルシン	2重量部
ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル	0.01重量部

〔被覆層用塗布液(B)〕

セルローストリアセテート	1重量部
アセトン	70重量部
メタノール	15重量部
ジクロルメチレン	10重量部
p-クロルフェノール	4重量部
シリカ粒子(平均粒径0.2μm)	0.01重量部
ポリシロキサン	0.005重量部
$C_{15}H_{31}COOC_{40}H_{81}/C_{50}H_{101}O(CH_2CH_2O)_{16}H$ (8/2 重量比)	0.01重量部

分散物(平均粒径 20nm)

【0068】7) 感光層の塗設

上記方法で得た支持体上に特願平5-82の実施例1と全く同様な組成の各層を重層塗布し、多層カラー感光材料を作成した。これらについて、接着性、巻ぐせの評価を行った。

* μmの酸化スズ-酸化アンチモン複合物の微粒子粉末を得た。この微粒子粉末の比抵抗は25Ω・cmであった。

【0066】上記微粒子粉末40重量部と水60重量部の混合液をpH7.0に調製し、攪拌機で粗分散の後、横型サンドミル(商品名ダイノミル;WILLYA. BACHOFENAG製)で滞留時間が30分になるまで分散して調製した。

【0067】6-2) バック層の調製:下記処方〔A〕を乾燥膜厚が0.3μmになるように塗布し、115℃で60秒間乾燥した。この上に更に下記の被覆層用塗布液(B)を乾燥膜厚が1μmになるように塗布し、115℃で3分間乾燥した。

【0069】8) 評価結果

結果を表1及び2に示した。

【0070】

【表1】

表1

水準	支持体		素材	粒		子 体積形状 係 数	相對標準 偏 差
	素材	T g (°C)		粒径 (μ m)	添加量 (wt%)		
1-1	PEN	119	シリカ	0.5	0.1	0.50	0.1
1-2	"	"	"	0.04	"	"	"
1-3	"	"	"	0.05	"	"	"
1-4	"	"	"	3.0	"	"	"
1-5	"	"	"	3.2	"	"	"
1-6	"	"	"	0.5	0.001	"	"
1-7	"	"	"	"	0.0008	"	"
1-8	"	"	"	"	0.8	"	"
1-9	"	"	"	"	0.9	"	"
1-10	"	"	"	"	0.1	0.20	"
1-11	"	"	"	"	"	0.18	"
1-12	"	"	"	"	"	0.50	0.5
1-13	"	"	"	"	"	"	0.6
1-14	"	"	"	0.07	"	"	0.1
1-15	"	"	"	0.09	"	"	"
1-16	"	"	"	2.5	"	"	"
1-17	"	"	"	2.9	"	"	"
1-18	"	"	"	0.5	0.1	0.50	0.1
1-19	"	"	"	"	"	"	"
1-20	"	"	"	"	"	"	"
1-21	"	"	"	"	"	"	"
1-22	"	"	"	"	"	"	"
1-23	"	"	"	"	"	"	"
1-24	"	"	"	"	"	"	"
1-25	"	"	"	"	"	"	"

【0071】

【表2】

表1-A (表1の右側部分)

水準	へい (%)	成膜後の物性			ナリング 厚み (μm)	熱処理	グロー処理条件			
		引 か き 強 度 (g)	摩 擦 係 数 (きり性)	表 面 粗 さ (μm)			ベース 温 度 ($^{\circ}\text{C}$)	真 空 度 (Torr)	電 圧 (V)	水 蒸 気 含 率 (%)
1-1	0.7	50	0.80	0.03	15	110 $^{\circ}\text{C}$ 24hr	95	0.2	2000	65
1-2	0.5	60	0.95	0.02	"	"	"	"	"	"
1-3	0.5	60	0.92	0.02	"	"	"	"	"	"
1-4	1.2	40	0.73	0.05	"	"	"	"	"	"
1-5	1.3	25	0.70	0.06	"	"	"	"	"	"
1-6	0.6	65	0.90	0.02	"	"	"	"	"	"
1-7	0.6	60	0.94	0.02	"	"	"	"	"	"
1-8	2.8	40	0.73	0.05	"	"	"	"	"	"
1-9	3.1	20	0.72	0.06	"	"	"	"	"	"
1-10	2.9	50	0.75	0.03	"	"	"	"	"	"
1-11	3.2	55	0.80	0.03	"	"	"	"	"	"
1-12	1.3	40	0.77	0.04	"	"	"	"	"	"
1-13	1.5	30	0.76	0.04	"	"	"	"	"	"
1-14	0.7	55	0.90	0.001	"	"	"	"	"	"
1-15	0.6	60	0.95	0.0008	"	"	"	"	"	"
1-16	1.8	45	0.75	0.05	"	"	"	"	"	"
1-17	2.0	25	0.75	0.06	"	"	"	"	"	"
1-18	0.7	50	0.80	0.03	5	"	"	"	"	"
1-19	"	"	"	"	4	"	"	"	"	"
1-20	"	"	"	"	50	"	"	"	"	"
1-21	"	"	"	"	52	"	"	"	"	"
1-22	"	"	"	"	15	"	30	"	"	"
1-23	"	"	"	"	"	"	35	"	"	"
1-24	"	"	"	"	"	"	115	"	"	"
1-25	"	"	"	"	"	"	125	"	"	"

【0072】

【表3】

表1-B (表1-Aの右側部分)

水準	傷の発生	ゲロ－処理後の特性			
		巻き姿	黄色み	XPS強度比 O1s/C1s	表面エネルギー [dyn/cm]
1-1	○	OK	1.02	1.8	75
1-2	×	"	1.01	"	"
1-3	△	"	1.01	"	"
1-4	○	"	1.03	"	"
1-5	○	"	1.04	"	"
1-6	△	"	1.03	"	"
1-7	×	"	1.02	"	"
1-8	○	"	1.04	"	"
1-9	○	"	1.04	"	"
1-10	○	"	1.03	"	"
1-11	○	"	1.04	"	"
1-12	△	"	1.02	"	"
1-13	△	"	1.02	"	"
1-14	△	"	1.02	"	"
1-15	×	"	1.03	"	"
1-16	○	"	1.04	"	"
1-17	○	"	1.03	"	"
1-18	△	OK	1.02	"	"
1-19	×	"	"	"	"
1-20	○	OK	"	"	"
1-21	○	NG	"	"	"
1-22	○	OK	1.02	0.8	52
1-23	○	"	1.02	1.1	57
1-24	△	"	1.05	2.9	930
1-25	△	"	1.07	3.1	1030

【0073】

【表4】

表1-C (表1-Bの右側部分)

水準	感光層塗布後接着性				備考
	乾	燥	湿	潤	
	乳剤層	バック層	乳剤層	バック層	
1-1	A	A	A	A	OK/OK (55/27) 本発明
1-2	A	A	A	A	OK/OK (57/25) 本発明
1-3	A	A	A	A	OK/OK (58/22) 本発明
1-4	A	A	A	A	OK/OK (59/29) 本発明
1-5	A	A	A	A	OK/OK (57/27) 本発明
1-6	A	A	A	A	OK/OK (60/28) 本発明
1-7	A	A	A	A	OK/OK (57/29) 本発明
1-8	A	A	A	A	OK/OK (58/26) 本発明
1-9	A	A	A	A	OK/OK (60/26) 本発明
1-10	A	A	A	A	OK/OK (57/28) 本発明
1-11	A	A	A	A	OK/OK (55/23) 本発明
1-12	A	A	A	A	OK/OK (54/21) 本発明
1-13	A	A	A	A	OK/OK (56/26) 本発明
1-14	A	A	A	A	OK/OK (58/27) 本発明
1-15	A	A	A	A	OK/OK (59/29) 本発明
1-16	A	A	A	A	OK/OK (57/27) 本発明
1-17	A	A	A	A	OK/OK (57/29) 本発明
1-18	A	A	A	A	OK/OK (56/27) 本発明
1-19	A	A	A	A	OK/OK (55/23) 本発明
1-20	A	A	A	A	OK/OK (56/27) 本発明
1-21	A	A	A	A	OK/OK (60/25) 本発明
1-22	B	B	A	A	OK/OK (58/27) 比較例
1-23	A	A	A	A	OK/OK (57/25) 本発明
1-24	A	A	A	A	OK/OK (56/26) 本発明
1-25	A	A	A	A	OK/OK (53/25) 比較例

【0074】

【表5】

表2

水準	支 持 体		素 材	粒 子		体積 形状 係数	相対 標準 偏差
	素 材	T _g (°C)		粒径 (μm)	添加量 (wt%)		
1-26	PEN	119	シリカ	0.5	0.1	0.50	0.1
1-27	"	"	"	"	"	"	"
1-28	"	"	"	"	"	"	"
1-29	"	"	"	"	"	"	"
1-30	"	"	"	"	"	"	"
1-31	"	"	"	"	"	"	"
1-32	"	"	"	"	"	"	"
1-33	"	"	"	"	"	"	"
1-34	"	"	架橋剤スレン	"	"	0.51	0.1
1-35	"	"	-O-Si(CH ₃) ₂ -O-	"	"	0.50	0.1
1-36	"	"	シリカ	0.5	0.1	0.50	0.1
1-37	"	"	"	"	"	"	"
1-38	"	"	"	"	"	"	"
1-39	PBC-11	93	"	"	"	"	"
1-40	PBC-12	102	"	"	"	"	"
1-41	PBC-13	103	"	"	"	"	"
1-42	PBC-14	89	"	"	"	"	"
1-43	PBC-15	87	"	"	"	"	"
1-44	PET	79	"	"	"	"	"
2-1	PEN	119	シリカ	"	"	"	"
2-2	"	"	"	"	"	"	"
2-3	"	"	"	"	"	"	"
2-4	"	"	"	"	"	"	"

【0075】

【表6】

表2-A (表2の右側部分)

水準	へび (%)	成膜後の物性				熱処理	グロー処理条件			
		引かき 強度 (g)	摩擦係数 (まじり性)	表面 粗さ (μm)	ナリング 厚み (μm)		ベース 温度 ($^{\circ}\text{C}$)	真空度 (Torr)	電圧 (V)	水蒸気 含率 (%)
1-26	0.7	50	0.80	0.03	15	110 $^{\circ}\text{C}$ 24hr	95	0.004	2000	65
1-27	"	"	"	"	"	"	"	0.005	"	"
1-28	"	"	"	"	"	"	"	20	"	"
1-29	"	"	"	"	"	"	"	22	"	"
1-30	"	"	"	"	"	"	"	0.2	450	"
1-31	"	"	"	"	"	"	"	"	500	"
1-32	"	"	"	"	"	"	"	"	5000	"
1-33	"	35	"	"	"	"	"	"	5100	"
1-34	0.6	55	0.85	0.03	"	"	"	"	2000	"
1-35	0.6	55	0.89	0.02	"	"	"	"	"	"
1-36	0.7	50	0.80	0.03	"	未処理	"	"	"	"
1-37	"	"	"	"	"	110 $^{\circ}\text{C}$ 24hr	"	"	"	8
1-38	"	"	"	"	"	"	"	"	"	12
1-39	"	"	"	"	"	85 $^{\circ}\text{C}$ 24hr	80	"	"	65
1-40	"	"	"	"	"	90 $^{\circ}\text{C}$ 24hr	"	"	"	65
1-41	"	"	"	"	"	93 $^{\circ}\text{C}$ 24hr	83	"	"	"
1-42	"	"	"	"	"	82 $^{\circ}\text{C}$ 24hr	72	"	"	"
1-43	"	"	"	"	"	77 $^{\circ}\text{C}$ 24hr	67	"	"	"
1-44	"	"	"	"	"	73 $^{\circ}\text{C}$ 24hr	63	"	"	"
2-1	"	"	"	"	"	110 $^{\circ}\text{C}$ 24hr	火炎処理強度=0.8Kcal/m ²			
2-2	"	"	"	"	"	110 $^{\circ}\text{C}$ 24hr				
2-3	"	"	"	"	"	110 $^{\circ}\text{C}$ 24hr				
2-4	"	"	"	"	"	110 $^{\circ}\text{C}$ 24hr				

【0076】

【表7】

表2-B (表2-Aの右側部分)

水準	傷の発生	グロ 巻き姿	処理後の特性		
			黄色み	XPS強度比 O1s/C1s	表面エネルギー (dyn/cm)
1-26	○	OK	1.02	0.9	52
1-27	○	"	1.02	1.1	60
1-28	○	"	1.01	1.2	67
1-29	○	"	1.01	0.9	53
1-30	○	"	1.02	0.8	50
1-31	○	"	1.01	1.2	64
1-32	△	"	1.05	2.9	89
1-33	×	"	1.06	3.1	108
1-34	○	"	1.02	1.8	72
1-35	○	"	1.02	"	74
1-36	○	"	1.01	"	76
1-37	○	"	1.01	0.9	53
1-38	○	"	1.02	1.1	58
1-39	○	"	1.01	1.1	57
1-40	○	"	1.02	0.9	52
1-41	○	"	1.02	1.5	70
1-42	○	"	1.01	1.7	73
1-43	○	"	1.01	1.6	72
1-44	○	OK	1.01	2.8	76
2-1	○	OK	1.01	0.9	53
2-2	○	OK	"	1.2	58
2-3	○	OK	1.04	2.8	910
2-4	△	OK	1.08	3.1	1020

【0077】

【表8】

表2-C (表2-Bの右側部分)

水準	感光層塗布後接着性				備考
	乾燥 乳剤層	乾燥 バック層	湿潤 乳剤層	湿潤 バック層	
1-26	B	B	A	A	OK/OK (60/29) 比較例
1-27	A	A	A	A	OK/OK (59/29) 本発明
1-28	A	A	A	A	OK/OK (55/25) 本発明
1-29	B	B	A	A	OK/OK (56/27) 比較例
1-30	B	B	A	A	OK/OK (59/29) 比較例
1-31	A	A	A	A	OK/OK (58/28) 本発明
1-32	A	A	A	A	OK/OK (55/23) 本発明
1-33	A	A	A	A	OK/OK (57/25) 比較例
1-34	A	A	A	A	OK/OK (58/28) 本発明
1-35	A	A	A	A	OK/OK (59/27) 本発明
1-36	A	A	A	A	NG/NG (125/55) 本発明
1-37	B	B	A	A	OK/OK (59/25) 比較例
1-38	A	A	A	A	OK/OK (57/27) 本発明
1-39	A	A	A	A	OK/OK (63/31) 本発明
1-40	A	A	A	A	OK/OK (61/29) 本発明
1-41	A	A	A	A	OK/OK (60/30) 本発明
1-42	A	A	A	A	NG/OK (81/40) 本発明
1-43	A	A	A	A	NG/OK (121/60) 本発明
1-44	A	A	A	A	NG/OK (135/59) 本発明
2-1	B	B	A	A	OK/OK (57/25) 比較例
2-2	A	A	A	A	OK/OK (56/26) 本発明
2-3	A	A	A	A	OK/OK (55/25) 本発明
2-4	A	A	A	A	OK/OK (56/26) 比較例

【0078】 (1) Ols/Cls, 表面エネルギー
本発明のXPS Ols/Cls強度比、表面エネルギーの
範囲内のグロー放電処理および火炎処理を施した実施例
1-1~21、23、24、27、28、31、32、
34~36、38~43および本発明の範囲内のOls/
Cls比、表面エネルギーの範囲内の火炎処理を施した2
-2、3については良好な密着性と少い黄色みを両立す
ることができた。これらは、グロー処理を真空度0.0
05 Torr以上、20 Torr以下、水蒸気含率10
%以上100%以下、電極間の電圧500V以上500
0V以下、ベース温度35℃、Tg以下でまた、火炎処

理は処理強度1.0~50Kcal/m²で実施することにより
達成された。グロー放電処理の場合、真空度は、この
範囲外では、実施例1-26、29に示すようにOls/
Cls比、表面エネルギーに伴って低く、十分な密着力は得ら
れない。水蒸気含率はこの範囲以下では、実施例1-3
7に示すようにOls/Cls比、表面エネルギーとも低く
接着力が不十分であった。電圧はこの範囲以下では実施
例1-30に示すように、Ols/Cls比、表面エネルギー
に伴って低く、接着力が不足、一方、この範囲以上では、
実施例1-33のように黄色みが著しく増大しNGであ
った。ベース温度もこの範囲以下では実施例1-22に

示すように、接着力が不足していた。一方、この範囲以上でも実施例1-25に示すように、黄色みが増大しNGであった。また火炎処理でも同様に処理強度が不足し、O1s/C1s比、表面エネルギーが小さいと実施例2-1に示すように接着性が低下し、一方、処理強度が強すぎO1s/C1s、表面エネルギーが大きくなりすぎると、傷がつき易くなったり黄色みが増加した。

【0079】(2) 支持体の表面粗さ、添加微粒子、ヘイズ

さらに本発明の請求項3~8に記載の内容を実施することで、さらに傷の発生が少く、引っかかり強度にもすぐれ、ヘイズが少く、かつ巻き姿のよい支持体を作ることができた。

①微粒子の粒径

水準1-2は、きしみ性が悪く、巻取時に傷が発生しNG、一方これより大きなものを用いた水準1-5は引っかかり強度が大きく低下しNGだった。この範囲内の水準1-3、1-4は傷の発生、引っかかり強度とも良好であった。

②微粒子の添加量

水準1-7はきしみ性が悪く、巻取時に傷が発生しNG、これより多い水準1、9はヘイズが3%以上となりNGであった。一方この範囲内である水準1-6、1-8はヘイズも少く、傷の発生も少く良好であった。

③微粒子の体積形状係数

小さい水準1-11では、ヘイズが3%以上に上昇しNGであった。一方この範囲内の水準1-10ではヘイズも低く良好であった。

④微粒子の相対標準偏差

水準13では、引っかかり強度が低下しNGであった。一方、範囲内の水準12ではOKであった。

⑤微粒子の素材

シリカ(水準1-1)、架橋ポリスチレン(水準1-36)、シリコーン(1-37)を用いたが、いずれも問題なかった。

⑥表面粗さ

小さい水準1-15では、傷が発生しNG、またこの範囲より大きい水準1-17では引っかかり強度が著しく低下しNGであった。一方この範囲内の1-14、1-16は耐傷性、引っかかり強度とも良好であった。

【0080】(3) ナーリング

グロー放電処理を施す前にナーリングを支持体に付けることにより、傷の発生の少い、巻きずれしにくくすることができた。

①ナーリング厚み

水準1-19では傷が発生しNG、この範囲より大きい1-21では巻きずれが発生しNGだった。一方、この範囲内の1-20、1-18ではOKだった。

【0081】(4) ベースの熱処理

ポリエステルベースにTg以下35℃以上の温度で熱処理を施した水準1-1~35および、1-37~44については自然経時でほぼ3年間に相当する強制コアセット条件(50℃24hr)で、十分にカールは小さく、ミニラボ内でのトラブルを発生しなかった。一方、この熱処理を施さなかった水準1-36については、カール値が大きく、ミニラボ内でトラブル(後端折れ)を発生した。

【0082】(5) ベース種

①ナフタレンジカルボン酸含率

ナフタレンジカルボン酸をジカルボン酸成分中50mol%以上含む水準1-39~41では、35℃~Tgでの熱処理を施すことで巻ぐせが付きにくくなり、50℃24hrのコアセット条件で全てミニラボ搬送性OKであり、かつ80℃2hrのさらに強いコアセット条件でもトラブルは発生しなかった。一方、これが50mol%以下の水準1-42~43では、80℃2hrのコアセット条件に於てミニラボ搬送中にトラブルを生じている。

②Tg

Tgが90℃以上である水準1-39~41では、35-Tgの熱処理を組み合わせることで巻ぐせが付きにくく、50℃24hr、80℃2hrいずれのコアセット条件に於てもミニラボでのトラブルが出ていない。これに対し、Tgが90℃を下廻る1-42、43、44は50℃24hrでは問題はなかったが、80℃2hrのコアセット条件でトラブルを発生している。

【0083】

【発明の効果】本発明を実施することにより、密着性にすぐれ、巻ぐせが付きにくく、黄変しにくく傷の発生しにくい等生産性に支持体を含む写真感光材料を提供することができる。